

PHOTOELECTRIC CONVERTING SEMICONDUCTOR DEVICE**Publication number:** JP2218174**Publication date:** 1990-08-30**Inventor:** YOSHIDA SUSUMU**Applicant:** MITSUBISHI ELECTRIC CORP**Classification:****- international:** *H01L31/0224; H01L31/068; H01L31/18; H01L31/0224; H01L31/06; H01L31/18; (IPC1-7): H01L31/04***- european:** H01L31/0224B2; H01L31/068B; H01L31/18D3**Application number:** JP19890038691 19890217**Priority number(s):** JP19890038691 19890217**Also published as:**

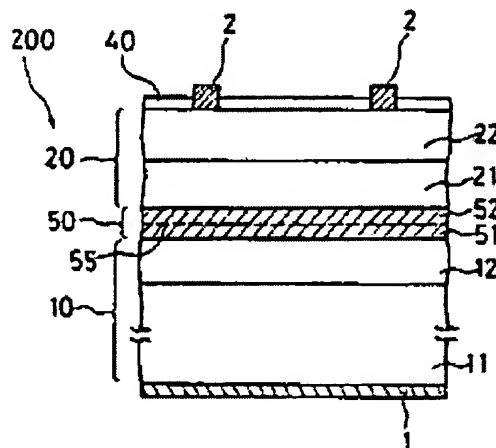
US5009719 (A1)

DE4004559 (A1)

Report a data error here**Abstract of JP2218174**

PURPOSE: To enhance the crystallizability of an upper solar cell as well as reducing the resistance loss in a junction part by a method wherein a buffer layer is composed of a semiconductor material in larger forbidden band width than that of the semiconductor material comprising the upper solar cell while a tunnel junction part is provided in the buffer layer.

CONSTITUTION: A buffer layer 60 for crystal lattice matching is composed of a semiconductor material in larger forbidden width than that of the semiconductor material comprising an upper solar cell 20 while a tunnel junction part 55 is provided in the buffer layer 50. Through these procedures, the transmittivity of the solar beams in the buffer layer 50 is enhanced without deteriorating the crystallizability of the upper solar cell 20, i.e., the solar beams are not absorbed in the buffer layer 50; the solar beams can be photoelectrically converted efficiently by the underlying lower solar cell 10; thus the upper solar cell 20 and the lower solar cell 10 can be electrically junctioned very well so that the resistance loss in the said junction part 55 may be reduced.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平2-218174

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成2年(1990)8月30日

H 01 L 31/04

7522-5F
7522-5F

H 01 L 31/04

Y
E

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑥ 発明の名称 光電変換半導体装置

⑪ 特 願 平1-38691

⑪ 出 願 平1(1989)2月17日

⑦ 発 明 者 吉 田 進 兵庫県伊丹市瑞原4丁目1番地 三菱電機株式会社北伊丹製作所内

⑧ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

⑨ 代 理 人 弁理士 早瀬 憲一

明 細 書

1. 発明の名称

光電変換半導体装置

2. 特許請求の範囲

(1) 下部太陽電池上に緩衝層を介して上部太陽電池を積層してなるタンデム構造の光電変換部を有し、入射光の短波長側を上部太陽電池により光電変換し、該上部太陽電池を透過した光を下部太陽電池により光電変換する光電変換半導体装置において、

上記緩衝層を、

そのバンドギャップが上記上部太陽電池を構成する半導体層のより大きく、かつその結晶性が該半導体層の結晶性とマッチングした半導体層となり、トンネル接合部を有するものとしたことを特徴とする光電変換半導体装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は光電変換半導体装置に関し、特に異種の太陽電池を積層したタンデム構造の装置に用

いられる太陽電池間の緩衝層の改良に関するものである。

(従来の技術)

従来から太陽電池としてシリコン(Si)太陽電池やガリウム砒素(GaAs)太陽電池の他に、太陽光をより有効に利用するため、例えばSi太陽電池上にGaAs太陽電池を積層したタンデム構造のものがある。

第2図はこのタンデム構造を有する従来の太陽電池の断面構造を示しており、図において10は厚さ100~200 μ m程度のn形Si基板11の表面に、厚さ1 μ m以下のp形Si層12を形成してなるシリコン太陽電池(下部太陽電池)で、ここでは波長成分0.4~1.1 μ mの光を光電変換する。20は厚さ2 μ m程度のn形GaAs層21上にp形GaAs層22を厚さ1 μ m程度形成してなるGaAs太陽電池(上部太陽電池)で、ここでは波長成分0.4~0.9 μ mの光を光電変換する。また30は該上、下部太陽電池20、10の接合部に形成され、結晶の格子整合のための数

百Å以下のバッファ層で、高不純物濃度のp形Ge層31、及びその上のn形Ge層32からなるトンネル接合部33を有している。

さらに1は上記n形Si基板11の裏面に形成されたオーミック接触のn電極、2は上記p形GaAs層22の裏面に選択的に形成されたオーミック接触のp電極、40は該GaAs層22の露出面に形成された厚さ600～700Åの反射防止膜（窒化シリコン膜）である。

そして上記上、下部太陽電池20、10、バッファ層30、反射防止膜40、及びp、n電極2、1からタンデム構造の太陽電池100が構成されている。

次に動作について説明する。

このようなタンデム構造の太陽電池100では、第2図紙面上方から入射した太陽光（波長成分0.4～2μm）のうちの比較的短波長の光（波長成分0.4～0.9μm）が上部GaAs太陽電池20で光電変換され、さらに該上部太陽電池20を透過した太陽光が上記下部Si太陽電池10で光電

変換される。そしてそれぞれの太陽電池10、20で光電変換により発生した光キャリアは、該両太陽電池間の厚さ数百Å以下と薄いバッファ層30を介して光電流として電極1、2から取り出される。

（発明が解決しようとする課題）

ところが、このような従来の光電変換装置では、結晶の格子整合のためのバッファ層30が下部太陽電池10で光電変換されるべき波長成分の光を遮断することとなり、下部太陽電池10では光電変換がほとんど行われないう問題点があった。

詳しく説明すると、一般に結晶の格子定数の異なる半導体層を積層する場合、下層半導体層表面に上層半導体層を直接成長すると、結晶欠陥が生じて、結晶性の良い半導体層を得ることができない。このような結晶欠陥が生ずると、半導体層でのキャリアの動きが悪くなって効率が悪くなる。このため上述の従来装置では、p形Si層12とGaAs層21との間に、GaAsと結晶性のマッチングした、つまり格子定数が近似したGe緩

衝層30を介在させることにより、GaAs層21の結晶性を良好なものとしている。またこの装置では上部GaAs太陽電池20と下部Si太陽電池10との電気的接合（電流の流れ）を良くするために、該緩衝層30を高濃度に不純物が添加されたp形Ge31、n形Ge32層から構成し、つまり緩衝層内部にトンネル接合（高濃度のpn接合）30aを形成している。

しかしながら、上記Ge緩衝層30のGeの禁制帯幅（以下バンドギャップとも言う）がシリコンより狭く、具体的にはSiの禁制帯幅1.11eVに対し、Geの禁制帯幅は0.66eVであり、この場合Ge緩衝層30にて、これより禁制帯幅の広いSi層で光電変換可能な光がほとんど吸収されSi太陽電池10への光が遮断されることとなり、つまり光電変換がその効率の悪いGe層で行われ、変換効率の良いSi層では行われなくなり、全体として効率が悪化するという問題点があった。

この発明は、上記のような問題点を解決するためになされたもので、タンデム構造の上、下部太

陽電池間の緩衝層の光透過性を損なうことなく、上部太陽電池の結晶性を改善することができ、しかも上記緩衝層による上部太陽電池と下部太陽電池との良好な電気的接合を実現することができる光電変換効率の高い光電変換半導体装置を得ることを目的としている。

（課題を解決するための手段）

この発明に係る光電変換半導体装置は、タンデム構造の上部、及び下部太陽電池間に、両者間の結晶の格子整合を行なう緩衝層を介在させ、この緩衝層を、上記上部太陽電池を構成する半導体材料より禁制帯幅が大きい半導体材料から構成し、しかも内部にトンネル接合部を有するものとしたものである。

（作用）

この発明においては、上記結晶の格子整合のための緩衝層を、上記上部太陽電池を構成する半導体材料より禁制帯幅が大きい半導体材料から構成したから、上部太陽電池の結晶性の劣化を招くことなく、該緩衝層での太陽光の透過性を向上する

ことができ、つまり該緩衝層での太陽光の吸収をなくし、その下側の下部太陽電池にて効率よく太陽光を光電変換することができる。

また該緩衝層内部にトンネル接合部を有するため、上部太陽電池と下部太陽電池との電気的な接合を良好なものとでき、これにより接合部分での抵抗損失を低減することができる。

(実施例)

以下、この発明の実施例を図について説明する。

第1図はこの発明の一実施例による光電変換半導体装置の断面構造を示し、図において、200は下部Si太陽電池10上に上部GaAs太陽電池20を積層したタンデム構造の太陽電池（光電変換装置）、11は該下部太陽電池10を構成する比抵抗 $2\Omega\cdot\text{cm}$ 、厚み $200\mu\text{m}$ 、径3インチのn形Siウエハ（基板）であり、その上面部には $0.15\mu\text{m}\sim 0.3\mu\text{m}$ のp形Siの拡散層12が形成されている。50は該p形Si層12上に形成され、上部太陽電池20を構成するGaAs等の半導体材料よりバンドギャップ（禁制帯幅）の

大きい半導体材料から構成されたバッファ層（緩衝層）で、その構成材料としては、GaAsのバンドギャップ 1.43eV に比べて、バンドギャップ 2.67eV と大きいZnSe（セレン化亜鉛）を用いている。つまり該バッファ層50はp⁺形ZnSe層51及びn⁺形ZnSe層52から構成されており、これらの高濃度のp形及びn形層51、52によりトンネル接合部50aが形成されている。また20はGaAsを含むⅢ-V族化合物半導体からなる上部太陽電池で、これは厚さ $1.5\sim 3\mu\text{m}$ のn形GaAs層21と厚さ $0.5\mu\text{m}$ のp形GaAs層22とから構成されている。その他の構成は上記第2図に示すものと同一である。

このような光電変換半導体装置では、第1図紙面上方から太陽光等の光を照射すると従来のものと同様にまず、n形GaAs層21とp形GaAs層22で構成されるpn接合で比較的短波長域の光が吸収されて光電変換され、次にn形Si基板11とp形Si層12で構成されるpn接合で上記GaAs層領域20及びZnSeバッファ層

50を透過した比較的長波長域の光が光電変換され、各太陽電池20、10で発生した光キャリアは該ZnSe層50を経て、光電流としてn電極1、p電極2から取り出される。

次に製造方法について説明する。

まず、Siウエハ11を公知のSiウエハのエッチング液（硫酸と王水の混合液：混酸）により表面処理を行った後、拡散源として BBr_3 を用いた熱拡散法により、厚さ $0.15\mu\text{m}\sim 0.3\mu\text{m}$ のp形Siの拡散層12を形成する。この時の拡散条件としては例えば拡散温度 1050°C 、拡散時間40分～60分である。

次に上記拡散により光起電力効果を有することとなった当該Siウエハ11上に、ディメチルジンク（dimethylzinc: DMZn）とハイドロジンセレンライド（hydrogen selenide: H_2Se ）を原材料として、有機金属気相成長（MOCVD: Metalorganic Chemical Vapor Deposition）法により、 $10^{18}\text{個}/\text{cm}^3$ 程度に高濃度にドーブされたp⁺形ZnSe層51及びn⁺形ZnSe層52を順次

各々500Å～1000Å形成してバッファ層50を形成する。この時の形成条件としては、例えば成長温度 300°C 、リセブタ内の分圧は0.4トールである。該ZnSe層50は下部Si太陽電池10と上部GaAs太陽電池12とのトンネル接合を実現し、両太陽電池間の良好な電気的接合を達成する。

次に該ZnSe薄膜層50上にトリメチルガリウム（trimethylgallium, TMGa）とアルシン AsH_3 とを原料として、前記同様のMOCVD法により連続してSe（セレン）もしくはS（硫黄）がドーブされたキャリア濃度 $1\times 10^{17}\text{個}/\text{cm}^3$ のn形GaAs21、及び持つ亜鉛（Zn）がドーブされたキャリア濃度 $5\times 10^{18}\text{個}/\text{cm}^3$ のp形GaAs層22を各々厚さ $1.5\mu\text{m}\sim 0.3\mu\text{m}$ 及び $0.5\mu\text{m}$ に順次形成して上部太陽電池20を形成する。

この時の形成条件は、例えば成長温度は 750°C 、リセブタ内の圧力は120トール程度である。

以上のようにしてSi基板11上にタンデム形

の光電変換領域、つまりSi太陽電池10とGaAs太陽電池20とを有し複数の接合を持つ光電変換領域を形成した後、表面のp形GaAs層22上に反射防止膜としてプラズマCVD法あるいはシランガスとアンモニアガスとの熱分解（温度700℃）により窒化シリコン（Si₃N₄）膜40を700Å～800Åを形成する。

その後、Si基板10の裏面及びp形GaAs層22の表面に、半導体層と接着力の強いチタン（Ti）を電子ビーム蒸着法あるいはスパッタ法により500Å形成し、続いて外部リード端子との接続のために銀（Ag）を数μm電子ビーム蒸着法により成膜して、p形GaAs層22、n形Si基板11とオーミック接触となるp電極2及びn電極1を形成する。

このように本実施例では、下部Si太陽電池10及び上部GaAs太陽電池20間の緩衝層50として、その上のGaAs層よりバンドギャップの大きいZnSe層を用いたので、Si層部分10で光電変換可能な長波長域の光がGeバッファ

層30により完全に遮断されるという従来の問題を解決することができる。つまりZnSe層50はその禁制帯幅が2.67eVとSiより大きく、上記長波長域では透明であり、長波長の光は遮断されることなくほとんど該Si層部分、つまり下部太陽電池10に入射し、ここで効率よく光電変換されることとなる。

またZnSeはその結晶の格子定数がGaAs層とよくマッチングしているため、ZnSeバッファ層50上にGaAs層を結晶成長する場合、結晶欠陥の発生を招くことなく、比較的完全に近いGaAs結晶を得ることが可能となり、これにより上部GaAs太陽電池20での光キャリアの動きがよくなり、効率アップにつながる。

さらにZnSeバッファ層には、トンネル接合が形成されているため、Si領域（下部太陽電池）10とGaAs領域（上部太陽電池）20との電気的接合を良好なものとすることができ、これにより該接合部での抵抗損失を低減することができる。

この結果、本装置の総合的な光電変換効率を向上させることができる。

なお、上記実施例ではバッファ層として、バンドギャップが上部太陽電池20のGaAs層より大きいZnSe層を用いたが、これはバンドギャップがGaAsのバンドギャップより大きくなるようAlの組成比を設定したAlGaAs層でもよい。

またⅢ-V族化合物半導体領域、つまり上部太陽電池20をGaAs層で構成した場合について述べたが、GaAsとAlAsの任意の比率の混晶（Al_xGa_{1-x}Asと書く。）としてもよく、この場合AlGaAsバッファ層上だけでなく、ZnSeバッファ層50上にも良好な結晶を形成できる。ここでxは0<x<1の範囲であり、Al_xGa_{1-x}AsはAlAsとGaAsの比がx:1-xであることを示している。

さらに、第5図に示すようにGaAs太陽電池20のp形GaAs層22表面にAlの組成比xが0.8～0.9と大きいAl_xGa_{1-x}Asの窓層

60を形成すれば、GaAs層表面の欠陥による表面再結合を低減することもできる。この層は太陽光の短波長域の光成分の吸収を極力小さくするためにその厚さを約0.1μm以下とする。またその形成はGaAsのpn接合形成と同等の方法、すなわちMOCVD、MBEあるいはLPE法等の結晶成長法を用いて他の半導体層と連続して形成することができる。

また、上述した実施例では、上部太陽電池20の光電変換領域が1つであるものを示したが、これは複数領域設けて上部太陽電池をタンデム形としてもよく、以下本発明の第2、第3の実施例として上部太陽電池がタンデム形の光電変換装置について説明する。

第3図は本発明の第2の実施例による光電変換装置を示し、図中、20はZnSeバッファ層50上に第1～第3のAl_xGa_{1-x}As光電変換領域20a～20cを順次積層してなる上部太陽電池で、該光電変換領域20a～20cは上方のものほどAlの組成比Xが大きくなっており、そ

れぞれp形、n形AlGaAs層21a、22a、21b、22b、及び21c、22cから構成されている。その他の構成は第1図と同様である。

このような装置では、上記実施例の効果に加えて、上部太陽電池20での光電変換効率を高めることができる。つまり上層の光電変換層20cあるいは20bで光電変換されず透過した太陽光をその下側の層20bあるいは20cで吸収して光電変換することができ、太陽光の短波長側成分を逃がすことなく、効果的に光電変換でき、しかも各光電変換層の製造はその成長の際にAlGaAsの組成比を変えるのみよく、簡単に行なうことができる。

また、第4図は本発明の第3の実施例による光電変換装置を示し、この装置では、上記第2の実施例の構造において、下部及び上部太陽電池10、20間の第1のZnSeバッファ層20aに加えて、上部太陽電池20の各光電変換層間にそれぞれ第2、第3のZnSeバッファ層20b、20

cを配設しており、上記各バッファ層20a～20cはそれぞれ第1～第3のn⁺形ZnSe層21a～21c及び第1～第3のp⁺形ZnSe層22a～22cからなるトンネル接合部（高濃度pn接合部）50a～50cを有している。なお、上記バッファ層の構成材料としてはZnSeの代わりにAlGaAsを用いてもよい。

この実施例装置では、各光電変換領域間の電気的接合を良好にすることができ、これにより接合部での抵抗損失を低減して第2の実施例における変換効率アップの効果をさらに大きくすることができる。

以上説明した第2、第3の実施例では、上部太陽電池の多層の光電変換領域すべてに同一半導体材料を用いたが、主光電変換領域としてGaAs層を、補助光電変換領域としてAlGaAs層を用いてもよい。

第6図は本発明の第4の実施例である上記構造の太陽電池を示し、図中70は上部主GaAs太陽電池20上に第2のバッファ層50bを介して

積層された上部補助AlGaAs太陽電池であり、n形AlGaAs71及びその上のp形AlGaAs72からなっている。また51b及び52bはそれぞれ上記バッファ層50bを構成するn⁺形及びp⁺形のAlGaAsである。なおここでは該p⁺形AlGaAs50bの代わりにp⁺形GaAs層を用いてもよい。

この実施例装置では上部補助太陽電池70では光電変換可能な波長成分が0.3～0.9μmと上部主太陽電池20に比し短波長側に広がっており、このため自然界に多く存在する短波長側の光を有効に光電変換することができ、変換効率を向上することができ、しかも主及び補助太陽電池間の電気的接合部での抵抗損失を小さく抑えることもできる。

（発明の効果）

以上のようにこの発明に係る光電変換半導体装置によれば、タンデム構造の上部、及び下部太陽電池間に、両者の構成半導体層間の結晶整合を行なう緩衝層を介在させ、この緩衝層を、上記上部

太陽電池を構成する半導体材料より禁制帯幅が大きい半導体材料から構成し、しかも内部にトンネル接合部を有するものとしたので、上部太陽電池の結晶性を改善することができるとともに、該緩衝層での太陽光の透過性を向上することができ、しかも上記緩衝層がトンネル接合部を有するため、該トンネル接合により光電変換機能を有する各接合間の電気的結合を良くして接合部で抵抗損失を低減することができ、この結果、装置の総合的な光電変換効率を向上させることができる効果がある。

4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の第1の実施例による光電変換半導体装置を示す断面図、第2図は従来の光電変換機能を有する半導体装置の断面図、第3図ないし第5図はそれぞれ本発明の第2～第4の実施例による光電変換半導体装置を示す断面図、第6図は上記第1の実施例において窓層を設けた場合の断面構造を示す図である。

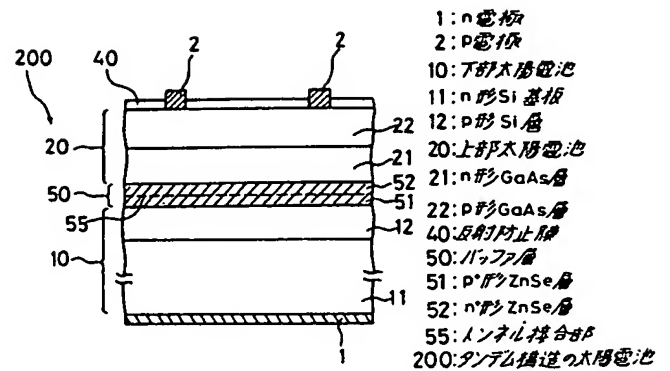
1…n電極、2…p電極、10…下部太陽電池、

11…n形Si基板、12…p形Si層、20…上部太陽電池、21…n形GaAs層、22…p形GaAs層、40…反射防止膜、50…バッファ層（緩衝層）、51…p⁺形ZnSe層、52…n⁺形ZnSe層、55…トンネル接合部、200…タンデム構造の太陽電池（光電変換半導体装置）。

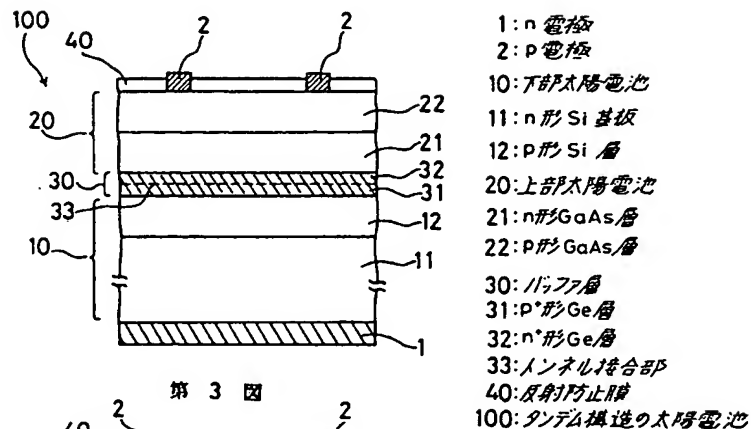
なお図中同一符号は同一又は相当部分を示す。

代理人 早 瀬 憲 一

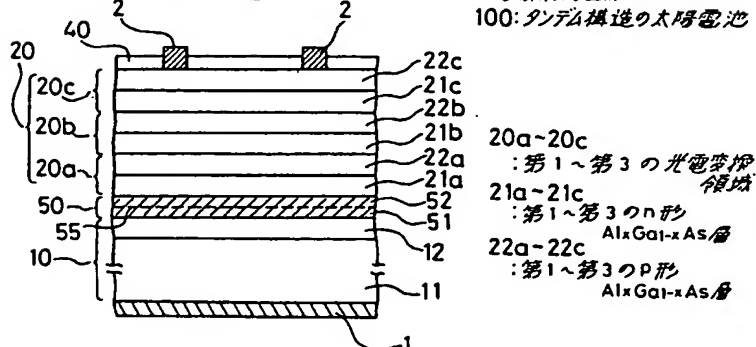
第 1 図



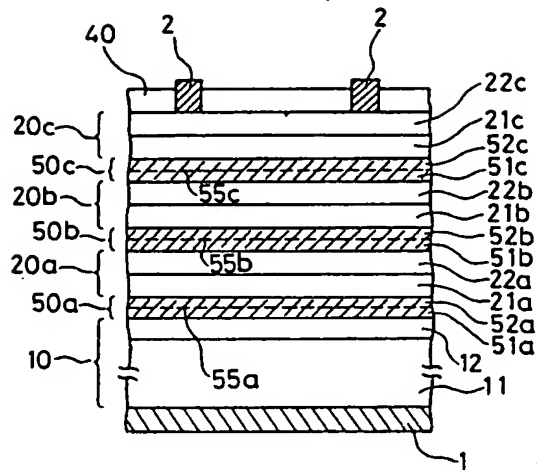
第 2 図



第 3 図

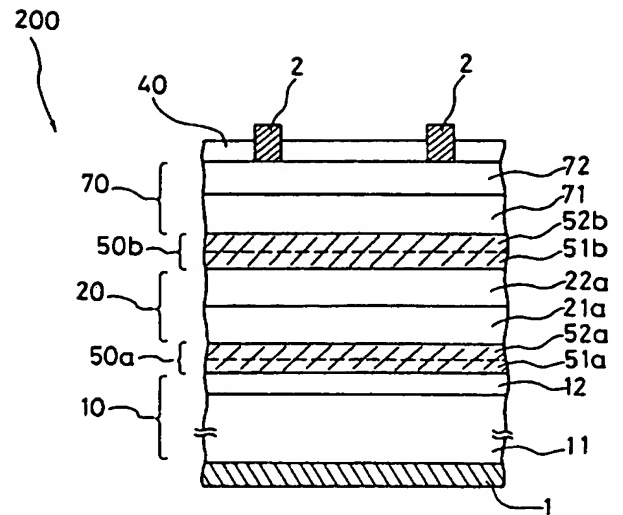


第 4 図



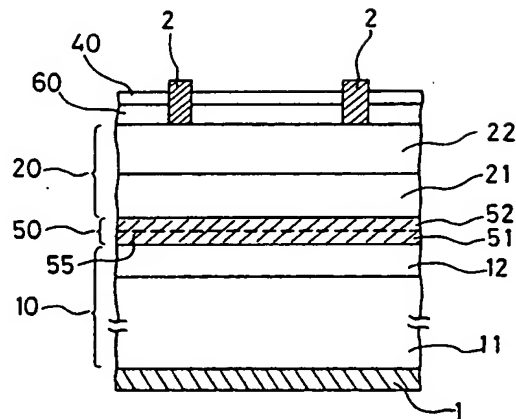
50a~50c: 第1~第3のバッファ層
 51a~51c: 第1~第3のP形ZnSe層
 52a~52c: 第1~第3のn形ZnSe層
 55a~55c: 第1~第3のインター層接合部

第 5 図



70: 上部補助太陽電池
 71: n形AlGaAs層
 72: p形AlGaAs層

第 6 図



60: 窓層